

JP 4-266922

AN 1993:193001 CAPLUS
 DN 118:193001
 ED Entered STN: 14 May 1993
 TI **Epoxy resin** compositions and their semicured products
 with good storability
 IN Furuhata, Toshikazu; Fujita, Ayumi
 PA Mitsui Petrochemical Industries, Ltd., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 12 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM C08G059-40
 ICS C08J005-24
 ICA C08K005-09
 ICI C08L063-00
 CC 37-6 (Plastics Manufacture and Processing)
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 04266922	A2	19920922	JP 1991-28580	19910222
	JP 3102700	B2	20001023		
PRAI	JP 1991-28580		19910222		

AB The title compns. useful for heat-resistant adhesives and **printed circuit** boards contain 2-phenyl-4-benzyl-5-
(hydroxymethyl)imidazole (I) hardener dissolved in a solvent by

carboxylic acids. A soln. of 340 g 68:28:4 butadiene-acrylonitrile-acrylic acid
 copolymer in 1660 g MEK was mixed with a bisphenol A-based epoxy resin
 600, cresol **novolak epoxy resin** 125, liq. bisphenol A-based **epoxy resin** 75, and silica
 200 g, and the resulting mixt. (300 g) was mixed with a soln. from I 3.2,
salicylic acid 3.34, and DMF 23.46 g to give an adhesive giving B stage

in 4 min at 130.degree..
 ST imidazole hardener **epoxy resin** adhesive; carboxylic
 acid solubilizer imidazole hardener
 IT **Epoxy resins**, uses
 RL: USES (Uses)
 (adhesives, contg. imidazole hardeners solubilized by carboxylic
 acids)

IT Solubilizers
 (carboxylic acids, for imidazole hardeners for **epoxy resins**)

IT Adhesives
 (**epoxy resin**-rubber, contg. imidazole hardeners
 solubilized by carboxylic acids)

IT Crosslinking catalysts
 (imidazoles, solubilized by carboxylic acids, for **epoxy resins**)

IT Carboxylic acids, uses
 RL: USES (Uses)
 (solubilizers, for imidazole hardeners for **epoxy resins**)

IT Rubber, synthetic
 RL: USES (Uses)
 (acrylic acid-acrylonitrile-butadiene, **epoxy resin**
 blends, adhesives, contg. imidazole hardeners solubilized by
 carboxylic acids)

NO TRANS

imidazole
 salicylic acid
 silica

- IT 21194-81-0
RL: USES (Uses)
(hardeners, solubilized by carboxylic acids, for **epoxy resins**)
- IT 69-72-7, Salicylic acid, uses 76-05-1, Trifluoroacetic acid, uses 77-92-9, Citric acid, uses 79-08-3, Bromoacetic acid 79-43-6, Dichloroacetic acid, uses 87-69-4, Tartaric acid, uses 88-99-3, Phthalic acid, uses 89-05-4, Pyromellitic acid 100-21-0, Terephthalic acid, uses 110-16-7, Maleic acid, uses 110-17-8, Fumaric acid, uses 127-17-3, Pyruvic acid, uses 141-82-2, Malonic acid, uses 142-45-0, Acetylenedicarboxylic acid 144-62-7, Oxalic acid, uses 328-50-7, 2-Ketoglutaric acid 372-09-8, Cyanoacetic acid 498-23-7 498-24-8 510-20-3, Diethylmalonic acid 516-05-2, Methylmalonic acid 528-44-9, Trimellitic acid 552-16-9, o-Nitrobenzoic acid 554-95-0, Trimesic acid 569-51-7, Hemimellitic acid 595-46-0, Dimethylmalonic acid 600-18-0, 2-Ketobutanoic acid 601-75-2, Ethylmalonic acid 603-11-2, 3-Nitrophthalic acid 610-27-5, 4-Nitrophthalic acid 610-35-5, 4-Hydroxyphthalic acid 632-25-7, 2-Sulfobenzoic acid 632-58-6, Tetrachlorophthalic acid 1585-40-6, Benzenepentacarboxylic acid 3839-22-3, o-Cyanobenzoic acid 4316-23-8, 4-Methylphthalic acid 6915-15-7, DL-Malic acid 13810-83-8, Tetrabromophthalic acid 56962-08-4, 4,5-Dichlorophthalic acid
RL: USES (Uses)
(imidazole hardeners solubilized by, for **epoxy resins**)
- IT 25265-19-4, Acrylic acid-acrylonitrile-butadiene copolymer
RL: USES (Uses)
(rubber, **epoxy resin** blends, adhesives, contg. imidazole hardeners solubilized by carboxylic acids)

DERWENT-ACC-NO:

1992-363126

DERWENT-WEEK:

200056

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Epoxy! resin compsn. having high
adhesion to metals when
cured - obtd. by dissolving epoxy!
resin and

2-phenyl-4-benzyl-5-hydroxymethyl-imidazole in solvent in
presence of organic carboxylic acid

PATENT-ASSIGNEE: MITSUI PETROCHEM IND CO LTD [MITC]

PRIORITY-DATA: 1991JP-0028580 (February 22, 1991)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	PUB-DATE	MAIN-IPC
JP 04266922 A		September 22, 1992	N/A
012	C08G 059/40		
JP 3102700 B2		October 23, 2000	N/A
014	C08G 059/58		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
JP 04266922A	N/A	
1991JP-0028580	February 22, 1991	
JP 3102700B2	N/A	
1991JP-0028580	February 22, 1991	
JP 3102700B2	Previous Publ.	JP 4266922
N/A		

INT-CL (IPC): C08G059/40, C08G059/58 , C08J005/24 ,
C08K005/09 ,
C08L063:00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 04266922A

BASIC-ABSTRACT:

Compsn. is obtd. by dissolving an epoxy resin and

2-phenyl-4-benzyl-5-hydroxymethylimidazole as curative into solvent in the presence of an organic carboxylic acid.

USE/ADVANTAGE - When the compsn. is cured, it has high adhesion to metal substrates and high heat resistance. The compsns. are useful for adhesives and prepregs for electric circuit laminates and C/C composites.

The semicured materials obt'd. by distillating solvent from the compsns. are used for long storage periods and transportation.

2-Phenyl-4-benzyl-5-hydroxymethylimidazole does not dissolve in organic solvents, but it dissolves in organic solvent in the presence of an organic carboxylic acid.

In an example, into a soln. of 340.0g terpolymer rubber(butadiene/acrylonitrile/acrylic acid=68/28/4) in 1660.0g methyl ethyl ketone, are added 600.0g bisphenol A epoxy resin with an epoxy equiv. of 450-500 and a softening temp. of 64-74 deg.C, 125.0g o-cresol novolak epoxy resin with an epoxy equiv. of 210-230 and a softening temp. of 80-90 deg.C, 75.0g liq. bisphenol A epoxy resin with an epoxy equiv. of 185-190 and a viscosity at 25 deg.C of 130-145p and 200.0g fine fused silica powder and the mixt. is dissolved and stirred to give a main ingredient. 300.0g main ingredient, 3.20g 2-phenyl-4-benzyl -5-hydroxymethylimidazole, 3.34g salicylic acid and 23.46g N,N-MDF are mixed to give an adhesive soln.

36 and the soln. is applied onto a 'Teflon'(RTM) film in a thickness of 40 micro-m. The film is dried for 4 min. at 130 deg.C to give an adhesive film. When 2 Al plates are adhered with the adhesive on days 0 or 20 at 40 deg.C (storage stability), the adhered prod. has a T-peel strength of 12.0 or 10.2 kgf/25 mm respectively

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **04-266922**(43)Date of publication of application : **22.09.1992**

(51)Int.Cl.

C08G 59/40**C08J 5/24**// **C08K 5/09****C08L 63:00**(21)Application number : **03-028580**(71)Applicant : **mitsui petrochem ind ltd**(22)Date of filing : **22.02.1991**(72)Inventor : **FURUHATA TOSHIKAZU****FUJITA AYUMI****(54) EPOXY RESIN COMPOSITION AND SEMICURED MATERIAL PREPARED FROM THE SAME COMPOSITION**

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an epoxy resin composition by dissolving an epoxy resin and a specific curing agent in a solvent in the presence of an organic carboxylic acid, preservable and transportable in B-stage state prepared by removing solvent.

CONSTITUTION: (A) An epoxy resin consisting essentially of a solid epoxy resin having preferably 130-4,000 epoxy equivalent as a main agent component and (B) 2-phenyl-4-benzyl-5-hydroxymethylimidazole as a curing agent component are dissolved in a solvent which is preferably methyl cellosolve, N,N- dimethylformamide and/or dimethyl sulfoxide in the presence of (C) an organic carboxylic acid to give an epoxy resin composition providing a cured material by heating. The solvent is removed from this composition to give a semicured material in B-stage.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-266922

(43) 公開日 平成4年(1992)9月22日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 59/40	N J E	8416-4 J		
C 0 8 J 5/24	C F C	7188-4 F		
// C 0 8 K 5/09	N K Z	7167-4 J		
C 0 8 L 63:00				

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平3-28580

(22) 出願日 平成3年(1991)2月22日

(71) 出願人 000005887

三井石油化学工業株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 降 簾 俊 和

千葉県君津郡袖ヶ浦町長浦字拓二号580番

32 三井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 藤 田 歩

千葉県君津郡袖ヶ浦町長浦字拓二号580番

32 三井石油化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 渡辺 望 稔 (外1名)

(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物およびこれを用いた半硬化材料

(57) 【要 約】

【構成】 主剤成分としてエポキシ樹脂、硬化剤成分として2-フェニル-4-ベンジル-5-ヒドロキシメチルイミダゾールを特定の有機カルボン酸の存在下で溶剤に溶解させてなるエポキシ樹脂組成物、およびこれを用いて溶剤を除去し、B-ステージとした半硬化材料。

【効果】 硬化物は、金属基板等への接着力が強く、耐熱性が高い。接着材、プリプレグ等に有用。

1

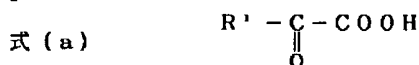
【特許請求の範囲】

【請求項1】 主剤成分としてエポキシ樹脂、硬化剤成分として2-フェニル-4-ベンジル-5-ヒドロキシメチルイミダゾールを、有機カルボン酸の存在下で溶剤に溶解させてなることを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

【請求項2】 前記有機カルボン酸が、以下に示す(1)～(3)からなる群から選ばれた少なくとも1つの有機カルボン酸である請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物。

(1) 下記式(a)～(c)で示される有機1価カルボン酸。

【化1】

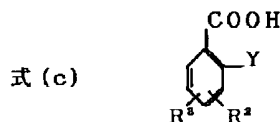


ただし、R¹ は水素原子もしくは炭素原子数1～6の直鎖もしくは分岐したアルキル基、アリール基、炭素原子数1～4の直鎖もしくは分岐したアルキル基を持つアルコキシ基、アセチル基を表わす。

式(b) CX_3COOH

ただしXは水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基またはニトロ基を表し、3個のXのうち水素原子は多くとも2個である。

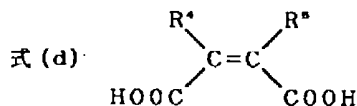
【化2】



ただし、Yはニトロ基、水酸基、スルホン酸基またはシアノ基であり、R² およびR³ のうち1個もしくは2個が水素原子、ハロゲン原子又は炭素原子数1～3の直鎖もしくは分岐したアルキル基を表わす。

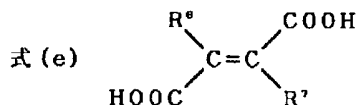
(2) 下記式(d)～(k)および化合物群(p)で示される有機2価カルボン酸。

【化3】



ただし、R⁴ およびR⁵ のうち1個もしくは2個が水素原子あるいは炭素原子数1～3の直鎖もしくは分岐したアルキル基、アリール基またはハロゲン原子を表す。

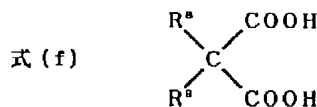
【化4】



ただし、R⁶ およびR⁷ のうち1個もしくは2個が、水素原子、ハロゲン原子、メチル基またはエチル基を表す。

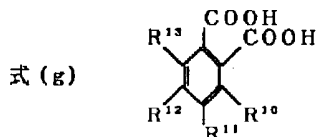
2

【化5】



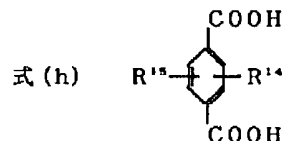
ただし、R⁸ およびR⁹ のうち1個もしくは2個が、水素原子、アリール基、炭素原子数1～6の直鎖もしくは分岐したアルキル基、アリール基、ベンジル基を表す。

【化6】



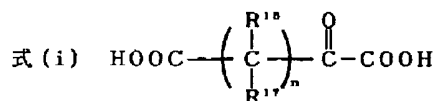
ただし、R¹⁰、R¹¹、R¹²およびR¹³は同一もしくは異なって、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アリール基、水酸基、ニトロ基、シアノ基または炭素原子数1～6の直鎖もしくは分岐したアルキル基を表す。

【化7】



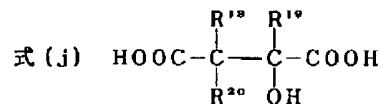
ただし、R¹⁴およびR¹⁵のうち1個もしくは2個が、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基またはシアノ基を表す。

【化8】



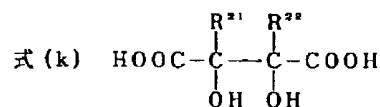
ただし、nは1～4の整数を表し、R¹⁶およびR¹⁷のうち1個もしくは2個が水素原子、メチル基、エチル基またはアリール基を表す。

【化9】



ただし、R¹⁸、R¹⁹およびR²⁰は同一もしくは異なって、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、エチル基またはアリール基を表す。

【化10】



ただし、R²¹およびR²²のうち1個もしくは2個が、水素原子、メチル基、エチル基またはアリール基を表す。

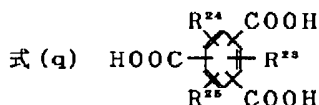
3

また、式(k)の光学異性体、その混合物であってもよい。

(p) シュウ酸、アセチレンジカルボン酸および2, 3-ジカルボキシナフタレン酸。

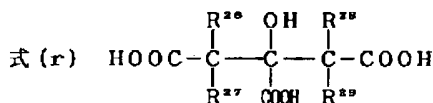
(3) 下記式(q) ~ (s) および化合物群(t) で示される3価以上の有機多価カルボン酸。

【化11】



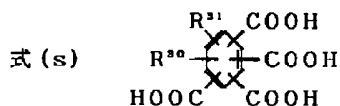
ただし、 R^{23} 、 R^{24} および R^{25} は同一もしくは異なって、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~3の直鎖もしくは分岐したアルキル基、アリール基、シアノ基、水酸基または炭素原子数1~6の直鎖もしくは分岐したアルキル基を持つエステル基を表す。

【化12】



ただし、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} および R^{29} は同一もしくは異なってそれぞれ独立に、水素原子、水酸基、炭素原子数1~3の直鎖もしくは分岐したアルキル基、またはアリール基を表す。

【化13】



ただし、 R^{30} および R^{31} のうち1個もしくは2個が、水素原子、カルボキシル基、ハロゲン原子、炭素原子数1~3の直鎖もしくは分岐したアルキル基または炭素原子数1~6の直鎖もしくは分岐したアルキル基を持つエステル基を表す。(t) シス、もしくはトランス-アコニット酸、5, 5'-カルボニルビストリメリット酸、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸および2', 3, 4-ベンゾフェノントリカルボン酸。

【請求項3】 前記エポキシ樹脂が、エポキシ当量130~4000 (g/e q) の固形エポキシ樹脂を主成分とするものである請求項1または2に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項4】 前記溶剤が、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、N, N-ジメチルホルムアミドおよびジメチルスルホキシドからなる群から選ばれる少なくとも1つである請求項1~3のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項5】 前記2-フェニル-4-ベンジル-5-ヒドロキシメチルイミダゾールが、前記エポキシ樹脂のエポキシ当量E (g/e q) との関係で、該エポキシ樹

4

脂100g当り、300/E~3800/Eである請求項1~4のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項6】 前記相溶化剤が、2-フェニル-4-ベンジル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール1モル当り、0.5~3モルである請求項1~5のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項7】 請求項1~6のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物を、そのまま、または補強材に含浸させ、前記溶剤の少なくとも一部を除去させて該組成物をB-ステージ状態としてなることを特徴とする半硬化材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】 本発明は、硬化剤成分として2-フェニル-4-ベンジル-5-ヒドロキシメチルイミダゾールを有する潜在性硬化型エポキシ樹脂組成物に関し、特に、溶液状態でそのまま、またはプリプレグ等に含浸させ、溶媒を除去してB-ステージ状態で保存、移送が可能であり、加熱により硬化物を得ることのできるエポキシ樹脂組成物およびこれを用いた半硬化材料に関する。

20 【0002】

【背景技術】 エポキシ樹脂は、電気的性質、接着性、耐薬品性、耐水性、耐熱性に優れ、硬化前のハンドリング性も良好なことから塗料、接着剤、封止剤、絶縁ワニス、ポッティング材、シーリング材、コンポジット材、プリント基板等、熱硬化性樹脂として幅広い分野で賞用されている。

【0003】 エポキシ樹脂は硬化剤と混合し、反応させることにより、はじめて熱硬化性樹脂として利用でき、また、使用する硬化剤の種類により反応速度や硬化物の物性が変化するため、従来より、精力的に硬化剤の開発が行われている。

30

【0004】 硬化剤のうち、アニオン重合型硬化剤は、従来より第3級アミンが知られており、エポキシ樹脂に対し比較的少ない添加量で良好な接着性を発現することから般用されていたが、耐熱性に乏しい欠点があった。その後、上記と同一の機構で硬化させる化合物としてイミダゾール誘導体が開発され耐熱性も大幅に改良された。

【0005】 イミダゾールは2個の窒素原子を有する複素5員環化合物であり、1つの窒素原子は第2級アミン、他は第3級アミンになっているが、環に置換基を導入することで、数多くの誘導体を合成することができる。

【0006】 イミダゾール誘導体は、他の硬化剤と比較して、一般的に比較的低温で短時間でエポキシ樹脂を硬化させることができるにもかかわらず、エポキシ樹脂と混合したのちのポットライフが比較的長いという特徴を有している。この性質を大幅に増幅させると、いわゆる一液型エポキシ樹脂組成物とすることができる。すなわち、エポキシ樹脂と硬化剤を混合しても、室温ではほと

50

5

んど反応せず、安定であるが、加熱すると急激に硬化するシステムにすることができる。

【0007】こうした目的に使用する硬化剤は潜在性硬化剤と呼ばれるが、イミダゾール誘導体の中には、潜在性硬化剤としての条件を満足するものがあり、特に2-フェニル-4-ベンジル-5-ヒドロキシメチルイミダゾールはその代表的なものである。本化合物を般用液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量185

～195）に対し、5～15PHR添加した一液型組成物は室温で1年以上の可使時間があるにもかかわらず、150℃に加熱すると4～10分でゲル化させることができるといわれている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】エポキシ樹脂組成物は、使用用途によっては、溶剤を加えて使用する場合が少なくない。たとえば、被着体ないし、基材に塗布あるいは含浸したのち、溶剤を揮散させて製造するフィルムないしシート状接着剤、プリント基板用プリプレグ、コンポジット材用プリプレグ等がある。これらは溶剤を揮散させたいわゆるB-ステージ状態で、輸送や作業を行う必要があり、当然、B-ステージ状態で長期間保存できるものが望ましい。

【0009】ところが、2-フェニル-4-ベンジル-5-ヒドロキシメチルイミダゾールは、その優れた潜在硬化性から上記目的のエポキシ樹脂用硬化剤として使用しようとしても、適当な溶剤にほとんど溶解しないため、これまで利用できなかった。

【0010】すなわち、溶剤を含有するエポキシ樹脂組成物で使用される溶剤は、溶解力に富み、安価でかつ比較的沸点の低いものが賞用されている。具体的には、ベンゼン、トルエン、キシレン等炭化水素系溶剤、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等アルコール系溶剤、メチルエチルケトン、イソブチルケトン、シクロヘキサノン等ケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸イソアミル等エステル系溶剤、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等セロソルブ系溶剤、その他としてN、N-ジメチルホルムアミドやジオキサン等の溶剤を挙げることができる。

【0011】しかるに2-フェニル-4-ベンジル-5-ヒドロキシメチルイミダゾールは、上記溶剤系には、室温で本質的に全く溶解しないか、溶解してもごくわずかであり、溶剤を含むエポキシ樹脂組成物を調製することができなかった。

【0012】

【課題を解決する手段】発明者らは、かかる欠点を解消すべく鋭意検討を加えた結果、2-フェニル-4-ベンジル-5-ヒドロキシメチルイミダゾールが、ある特定の有機カルボン酸との共存下では、溶剤に溶解することを発見し、これを応用して、溶剤を含むエポキシ樹脂組成物に対しても2-フェニル-4-ベンジル-5-ヒド

6

ロキシメチルイミダゾールを溶解して、潜在性硬化型として適用できることを知見し、本発明に到った。

【0013】すなわち、本発明は、主剤成分としてエポキシ樹脂、硬化剤成分として2-フェニル-4-ベンジル-5-ヒドロキシメチルイミダゾールを含有し、硬化剤成分を有機カルボン酸の存在下で溶剤に溶解させてなるエポキシ樹脂組成物を提供する。

【0014】ここで、前記エポキシ樹脂が、エポキシ当量130～4000（g/eq）の固形エポキシ樹脂を主成分とするものであり、前記溶剤が、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、N、N-ジメチルホルムアミドおよびジメチルスルホキシドからなる群から選ばれる少なくとも1つであるエポキシ樹脂組成物が好ましい。

【0015】また、前記2-フェニル-4-ベンジル-5-ヒドロキシメチルイミダゾールが、前記エポキシ樹脂のエポキシ当量E（g/eq）との関係で、該エポキシ樹脂100g当り、300/E～3800/Eであるエポキシ樹脂組成物、前記相溶化剤が、2-フェニル-4-ベンジル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール1モル当り、0.5～3モルであるエポキシ樹脂組成物が好ましい。

【0016】本発明は、エポキシ樹脂組成物を、そのまま、または補強材に含浸させ、前記溶剤の少なくとも一部を除去させて該組成物をB-ステージ状態としてなる半硬化材料を提供する。

【0017】以下に本発明を詳細に説明する。本発明の組成物において、使用されるエポキシ樹脂は、1分子中に2個以上のエポキシ基を含有する化合物である。このようなエポキシ樹脂としては、例えば次に掲げるようなものが使用される。

【0018】ビスフェノールA、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ブタン（ビスフェノールB）、1,1'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）エタン（ビスフェノールADと略称することがある）、ビス（4-ヒドロキシフェニル）メタン（ビスフェノールF）、1,1,2,2-тетрахис（4-ヒドロキシフェニル）エタン、4-ヒドロキシフェニルエーテル、p-（4-ヒドロキシ）フェノール等のポリフェノール類化合物のグリシジルエーテル系エポキシ樹脂。前記ポリフェノール類化合物の核水素化物のグリシジルエーテル系エポキシ樹脂。

【0019】カテコール、レゾルシン、ヒドロキノ、フロログルシン等の多価フェノール類のグリシジルエーテル系エポキシ樹脂。エチレングリコール、ブタンジオール、グリセロール、エリスリトール、ポリオキシアルキレングリコール等の多価アルコール類のグリシジルエーテル系エポキシ樹脂。ノボラック型エポキシ樹脂。ビスシクロヘキサジエンオキシド、リモネンジオキシド、ジシクロペンタジエンオキシド等の脂環族系エポキシ樹脂。

【0020】フタル酸、シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸等のポリカルボン酸のエステル縮合物のポリグリシジルエステル系エポキシ樹脂。ポリグリシジリアミン系エポキシ樹脂。メチルエピクロ型エポキシ樹脂。

【0021】本発明においては、上記のエポキシ樹脂が単独または組合わせて使用されるが、通常、B-ステージ状態でタックフリーないしタック性のある固型の状態になることが好ましいことから、固型エポキシ樹脂を主体に配合される。固型エポキシ樹脂としては、エポキシ当量1300~4000 (g/e q) のものが好ましい。

【0022】さらに、主剤成分はエポキシ樹脂のみではなく、B-ステージ状態の流動性や硬化物の柔軟性、接着性、耐衝撃性を向上させるために、溶剤に溶解するエポキシ樹脂以外のオリゴマーないしポリマーと混合しても使用できる。具体的にはアクリルゴム、アクリルエラストマー、ニトリルゴム、カルボキシル化ニトリルゴムないしオリゴマー、ブチラール樹脂、フェノキシ樹脂、シリコン系オリゴマー、ナイロン、ポリエステル等を挙げることができる。

【0023】またB-ステージ状態の流動性、タック性の調節あるいは硬化物の線膨張係数の低下、熱伝導性、難燃性、接着性、電気特性の向上等を目的にフィラーを添加することができる。使用されるフィラーは目的に応じて、シリカ、アルミナ、水酸化アルミニウム、タルク、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、ケイ酸アルミニウム、ガラス粉、鉄粉、アルミ粉、亜鉛華、アスベスト、三酸化アンチモン、二酸化チタン等を挙げることができる。

【0024】本発明の組成物に用いる溶剤は、2-フェニル-4-ベンジル-5-ヒドロキシメチルイミダゾールを、ある特定の有機カルボン酸と共存させ溶解するものであれば特に限定されない。溶剤は比較的極性の高いものが好ましく、具体的には、メチルセロソルブ、エチルセロソルブのようなプロトン性溶剤あるは、N, N-ジメチルホルムアミドやジメチルスルホキシドのような非プロトン性溶剤を挙げることができる。これらの溶剤は単独でも2種以上併用しても使用できる。

【0025】使用する溶剤は、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、N, N-ジメチルホルムアミド等の使用が賞用される。2-フェニル-4-ベンジル-5-ヒドロキシメチルイミダゾールを有機カルボン酸の存在下でエポキシ樹脂とともに溶剤に溶解し、B-ステージ化する際に乾燥炉で溶剤を飛散させる際に、加熱に要するエネルギーをできるだけ少なくし、溶剤をできるだけ十分に除去し、エポキシ樹脂の硬化反応をできるだけ抑制し、基材の熱損傷を防ぐこと等を考慮すると、溶剤の沸点は比較的低い方が好ましい。

【0026】本発明の組成物に用いる硬化剤は、2-フェニル-4-ベンジル-5-ヒドロキシメチルイミダゾールであるが、2-フェニル-4-ベンジル-5-ヒド

ロキシメチルイミダゾールは、ジシアンジアミドの硬化促進剤になることが知られており、ジシアンジアミドを硬化剤とする溶剤を含むエポキシ樹脂組成物を調製する際は、ジシアンジアミド/2-フェニル-4-ベンジル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール/有機カルボン酸を含有する組成物を硬化剤成分として使用することも可能である。

【0027】本発明の組成物で2-フェニル-4-ベンジル-5-ヒドロキシメチルイミダゾールを溶剤に溶解するために共存させる有機カルボン酸の構造因子は、かなり複雑である。2-フェニル-4-ベンジル-5-ヒドロキシメチルイミダゾールは、塩基性化合物であり、有機カルボン酸は酸であるから塩を形成して相溶化剤として働いているのは確実であるが、わずかなカルボン酸の構造の違いにより2-フェニル-4-ベンジル-5-ヒドロキシメチルイミダゾールを溶解する能力が大幅に異なっており、単純に論ずることはできない。

【0028】発明者らは、比較的容易に入手できる有機モノカルボン酸から有機ペンタカルボン酸まで検討を加え、2-フェニル-4-ベンジル-5-ヒドロキシメチルイミダゾールを溶剤に溶解せしめる有機カルボン酸を確認した。溶剤をN, N-ジメチルホルムアミドとした場合の有機カルボン酸の構造差に基づく溶解性の違いを以下に概説する。

【0029】(1) 有機モノカルボン酸:

a) 脂肪族有機カルボン酸のうち、ビルビン酸、2-ケトブタン酸、シアノ酢酸、トリフルオロ酢酸等は、2-フェニル-4-ベンジル-5-ヒドロキシメチルイミダゾールを溶解させるのに効果的であるが、酢酸、酪酸、アクリル酸等は2-フェニル-4-ベンジル-5-ヒドロキシメチルイミダゾールを溶解させなかった。

【0030】b) 芳香族有機カルボン酸のうち、サリチル酸、o-ニトロ安息香酸、o-シアノ安息香酸等は、2-フェニル-4-ベンジル-5-ヒドロキシメチルイミダゾールを十分溶解させるが、安息香酸、o-トルイル酸、没食子酸、p-ヒドロキシ安息香酸、ピコリン酸等は溶解させなかった。

【0031】(2) 有機ジカルボン酸

a) 脂肪族有機ジカルボン酸のうちシュウ酸、マロン酸、±酒石酸等は、2-フェニル-4-ベンジル-5-ヒドロキシメチルイミダゾールを溶解させるが、コハク酸、グルタル酸は溶解させなかった。また、マレイン酸、フマル酸ともに溶解させるがマレイン酸の方が相溶化剤として優れていた。

【0032】b) 芳香族有機ジカルボン酸では、構造異性体であるフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸を比較すると、フタル酸が特に優れる。テレフタル酸も溶解させるが、イソフタル酸は溶解させなかった。ちなみに、フタル酸の水添物であるシクロヘキシルフタル酸(シス、トランス混合物)は溶解させなかった。また

9

2, 6-ジカルボキシナフタレン酸も溶解させなかった。

【0033】(3) 有機トリカルボン酸

脂肪族有機カルボン酸のうちクエン酸が2-フェニル-4-ベンジル-5-ヒドロキシメチルイミダゾールを溶解させる効果があった。一方芳香族有機トリカルボン酸で、構造異性体であるトリメリット酸、トリメシン酸、ヘミメリット酸は、それぞれ2-フェニル-4-ベンジル-5-ヒドロキシメチルイミダゾールを溶解させる効果があったが、トリメリット酸が特に優れていた。

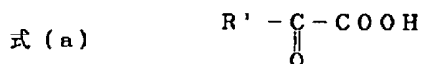
【0034】(4) その他

テトラカルボン酸として、ピロメリット酸、またペンタカルボン酸としてベンゼンペンタカルボン酸を検討したが、いずれも2-フェニル-4-ベンジル-5-ヒドロキシメチルイミダゾールを溶解させる効果があった。

【0035】以上の実験事実から、本発明は、以下の有機カルボン酸を用いることができる。脂肪族1価カルボン酸では、下記式(a)または(b)で示されるカルボン酸を用いることができる。

【0036】

【化14】



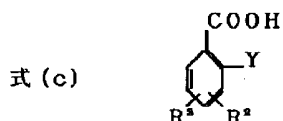
ただし、R¹ は水素原子もしくは炭素原子数1~6の直鎖もしくは分岐したアルキル基、アリール基、炭素原子数1~4の直鎖もしくは分岐したアルキル基を持つアルコキシ基、アセチル基を表わす。

式(b) CX_3COOH

ただしXは水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基またはニトロ基を表し、3個のXのうち水素原子は多くとも2個である。芳香族1価カルボン酸では、下記式(c)で示されるカルボン酸を用いることができる。

【0037】

【化15】



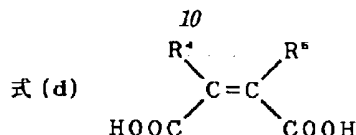
ただし、Yはニトロ基、水酸基、スルホン酸基またはシアノ基であり、R² およびR³ のうち1個もしくは2個が水素原子ハロゲン原子又は炭素原子数1~3の直鎖もしくは分岐したアルキル基を表わす。

【0038】有機2価カルボン酸では、下記式(d)~(k)および化合物群(p)で示されるジカルボン酸を用いることができる。

【0039】

【化16】

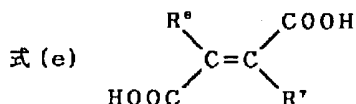
10



ただし、R⁴ およびR⁵ のうち1個もしくは2個が水素原子あるいは炭素原子数1~3の直鎖もしくは分岐したアルキル基、アリール基またはハロゲン原子を表す。

【0040】

【化17】



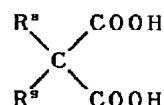
ただし、R⁶ およびR⁷ のうち1個もしくは2個が、水素原子、ハロゲン原子、メチル基またはエチル基を表す。

【0041】

【化18】

20

式(f)

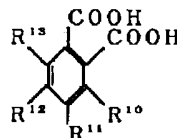


ただし、R⁸ およびR⁹ のうち1個もしくは2個が、水素原子、アリール基、炭素原子数1~6の直鎖もしくは分岐したアルキル基、アリル基、ベンジル基を表す。

【0042】

【化19】

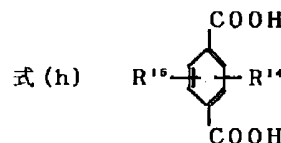
式(g)



ただし、R¹⁰、R¹¹、R¹²およびR¹³は同一もしくは異なってそれぞれ、独立に、水素原子、ハロゲン原子、アリール基、水酸基、ニトロ基、シアノ基または炭素原子数1~6の直鎖もしくは分岐したアルキル基を表す。

【0043】

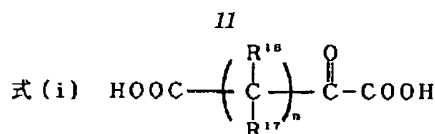
【化20】



ただし、R¹⁴およびR¹⁵のうち1個もしくは2個が、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基またはシアノ基を表す。

【0044】

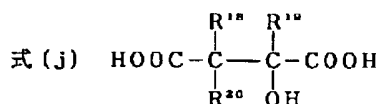
【化21】



ただし、 n は1~4の整数を表し、 R^{16} および R^{17} のうち1個もしくは2個が水素原子、メチル基、エチル基またはアリール基を表す。

【0045】

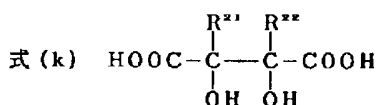
【化22】



ただし、 R^{18} 、 R^{19} および R^{20} は同一もしくは異なって、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、エチル基またはアリール基を表す。

【0046】

【化23】



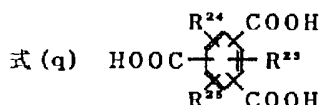
ただし、 R^{21} および R^{22} のうち1個もしくは2個が、水素原子、メチル基、エチル基またはアリール基を表す。また式(k)の光学異性体、その混合物であってもよい。

(p) シュウ酸、アセチレンジカルボン酸および2, 3-ジカルボキシナフタレン酸。

【0047】有機3価カルボン酸では、下記式(q)および(r)で示されるカルボン酸を用いることができる。

【0048】

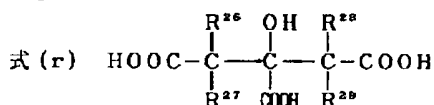
【化24】



ただし、 R^{23} 、 R^{24} および R^{25} は同一もしくは異なって、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~3の直鎖もしくは分岐したアルキル基、アリール基、シアノ基、水酸基または炭素原子数1~6の直鎖もしくは分岐したアルキル基を持つエステル基を表す。

【0049】

【化25】



ただし、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} および R^{29} は同一もしくは異なってそれぞれ独立に、水素原子、水酸基、炭素原子数

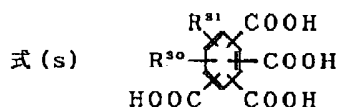
12

1~3の直鎖もしくは分岐したアルキル基、またはアリール基を表す。

【0050】その他の多価カルボン酸では、式(s)および化合物群(t)で示されるカルボン酸を用いることができる。

【0051】

【化26】



10

ただし、 R^{30} および R^{31} のうち1個もしくは2個が、水素原子、カルボキシ基、ハロゲン原子、炭素原子数1~3の直鎖もしくは分岐したアルキル基または炭素原子数1~6の直鎖もしくは分岐したアルキル基を持つエステル基を表す。(t) シス、もしくはトランス-アコニット酸、5, 5'-カルボニルビストリメリット酸、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸および2', 3, 4-ベンゾフェノントリカルボン酸。

20

【0052】2-フェニル-4-ベンジル-5-ヒドロキシメチルイミダゾールを溶剤に溶解せしめる有機カルボン酸の作用は、使用する溶剤によって若干差が認められる。たとえば、溶剤がメチルセロソルブの場合、特に効果的に2-フェニル-4-ベンジル-5-ヒドロキシメチルイミダゾールを溶解させる有機カルボン酸は、アセチレンジカルボン酸、マレイン酸、トリメリット酸、2-ケトブタン酸、ヒルピン酸等である。溶剤が、N, N-ジメチルホルムアミドの場合は、上記のカルボン酸の他に、フタル酸、サリチル酸、シュウ酸等が特に効果的である。さらに溶剤がジメチルスルホキシドの場合は、2-ケトブタン酸を除き、上記のカルボン酸のほかピロメリット酸が特に有効となる。

【0053】溶解させる際の2-フェニル-4-ベンジル-5-ヒドロキシメチルイミダゾールと有機カルボン酸との混合比は、2-フェニル-4-ベンジル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール1.0molにつき有機カルボン酸0.5mol程度から効果があり、1.0~2.0molで2-フェニル-4-ベンジル-5-ヒドロキシメチルイミダゾールが、十分に溶剤に溶解するようになる。有機カルボン酸を添加する目的は2-フェニル-4-ベンジル-5-ヒドロキシメチルイミダゾールを溶剤に溶解させることであるから、多量に添加しても意味はなく、また多量の添加は、硬化物の物性を損ねる恐れもあることから、通常2-フェニル-4-ベンジル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール1.0mol当りの相溶化剤としての有機カルボン酸添加量は0.5~3.0mol、好ましくは0.75~2.2molの範囲で使用される。

【0054】本発明のエポキシ樹脂組成物の調製方法は、上述の主剤成分、硬化剤成分、有機カルボン酸およ

び溶剤を任意の方法で混合する。

【0055】本発明の半硬化材料は上述のようにして調製されたエポキシ樹脂組成物を、好ましくは80℃以上150℃以下に加熱してB-ステージ（半硬化）状態として得られる。半硬化材料の形状は任意の形状に作製することができ、これらの形状では、フィルム状、板状、ブロック状、曲面状、異型状等が例示される。

【0056】半硬化材料は、被接着物の表面に直接形成することもできるが、離型紙、離型用フィルム、離型用シート材等の上で形成してもよい。

【0057】プリプレグとするには、本発明のエポキシ樹脂組成物を、ガラス繊維、炭素繊維、ケブラー（商品名）、ポリエステル繊維等を含浸させ、80℃以上150℃以下で乾燥してB-ステージ状態とする。

【0058】B-ステージ状態として得られた半硬化材料は、移送したり保存したりするのに好適であり、使用する時には被接着物に接触させ、好ましくは、100℃以上の温度で、1～50Kg/cm²の加圧下で圧着する。

【0059】

*

表 1

実施例	カルボン酸名	カルボン酸 分子量	2P4BH ₂ 溶解量 g	カルボン酸添加量 g (モル比*)
1-1 1-2 1-3	サリチル酸	138.12	5.00< 1.00< 1.00<	5.221 (2.00) 0.522 (1.00) 0.392 (0.75)
2-1 2-2 2-3	2-ケトブタン酸	102.09	5.00< 1.00< 1.00<	3.859 (2.00) 0.386 (1.00) 0.193 (0.50)
3-1 3-2	トリフルオロ酢酸	114.02	5.00< 4.00<	2.155 (1.00) 1.292 (0.75)
4-1 4-2	シアノ酢酸	85.06	1.00< 1.00<	0.322 (1.00) 0.241 (0.75)
5-1 5-2	ビルビン酸	88.06	4.00< 1.00<	2.659 (2.00) 0.333 (1.00)
6-1 6-2	2-スルホ安息香酸	202.19	3.00 4.00<	2.293 (1.00) 6.115 (2.00)
7	ジクロロ酢酸	128.94	4.00<	1.950 (1.00)
8	ブロモ酢酸	138.95	1.10	1.156 (2.00)
9	o-ニトロ安息香酸	167.12	4.00<	5.058 (2.00)
10	o-シアノ安息香酸 (95%)	147.13	1.38	1.112 2.00)

* 2P4BH₂ に対するモル比

【0062】（比較実験例1～19）実験例1～7と同様にして、2P4BH₂ 1.00gを、2P4BH₂ に対しモル比2.00添加しても、溶解させることのでき

*【実施例】以下実施例によって本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

（予備実験）100cm³ 共栓付三角フラスコに、N,N-ジメチルホルムアミド30.00gと回転子を入れ、25～26℃で攪拌下、2-フェニル-4-ベンジル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール（四国化成工業製品キュアゾール2P4BH₂、以下2P4BH₂と略称する）を0.10gずつ加えて溶解性を調べた。合計0.80gまでは全量溶解したが0.90gにすると10時間以上攪拌を続けても完全に溶解しなかった。

【0060】（実験例1～7）予備実験の結果をもとに、同一条件下で、1価の有機カルボン酸を表1に示した量で添加して、2P4BH₂の溶解量を調べた。2P4BH₂ 1.00g以上溶解させることのできるものを有効と判断したが、有効な1価の有機カルボン酸を7種類見出した。結果を表1に示す。

【0061】

【表1】

なかった1価の有機カルボン酸を表2に示した。

【0063】

【表2】

表 2

比較例	カルボン酸名	カルボン酸 分子量	2 P 4 B H ₂ 溶解量 g	カルボン酸添加量 (モル比 *)	溶解性
1	安息香酸	122.12	1.00	2.00	不 溶
2	0-トルイル酸	136.15			
3	イソ酪酸	88.11			
4	グリコール酸	76.05			
5	1-アダマンタンカルボン酸	180.24			
6	p-ヒドロキシ安息香酸	138.12			
7	ピコリン酸	123.11			
8	シクロヘキサンカルボン酸	128.17			
9	3, 4, 5-トリメトキシ安息香酸	212.20			
10	テレフタルアルデヒド酸	150.13			
11	アクリル酸	72.06			
12	ピバリン酸	102.13			
13	酢酸	60.05			
14	o-フタルアルデヒド酸	150.13			
15	m-ヒドロキシ安息香酸	138.12			
16	0-アニス酸	152.15			
17	マンデル酸	152.15			
18	o-クロロ安息香酸	156.57			
19	没食子酸	188.14			

* 2 P 4 B H₂ に対するモル比

【0064】(実験例8~29) 実験例1~7と同様に 20 ともに表3に示す。

して、2 P 4 B H₂ を1.00 g以上溶解させることの 【0065】できた2価の有機カルボン酸を2 P 4 B H₂ の溶解量と 【表3】

表 3 (その1)

実施例	カルボン酸名	カルボン酸 分子量	2 P 4 B H ₂ 溶解量 g	カルボン酸添加量 g (モル比 *)
8-1	フタル酸	166.13	5.00<	6.280 (2.00)
8-2			1.00<	0.628 (1.00)
8-3			1.00<	0.314 (0.50)
9-1	蔞 酸	126.07	5.00<	2.383 (1.00)
9-2			2.00<	0.715 (0.75)
10-1	マレイン酸	116.07	6.00<	2.635 (1.00)
10-2			2.00<	0.658 (0.75)
11-1	アセチレンジカルボン酸	114.06	7.00<	3.023 (1.00)
11-2			4.00<	1.292 (0.75)
12	2-ケトグルタル酸	146.10	5.00<	5.523 (2.00)
13-1	4-メチルフタル酸	180.16	4.00<	5.448 (2.00)
13-2			1.00<	0.681 (1.00)
14-1	シトラコン酸 **)	130.10	4.00<	3.934 (2.00)
14-2			3.00<	1.475 (1.00)
15-1	4-ヒドロキシフタル酸	182.13	4.00<	5.508 (2.00)
15-2			1.00<	0.688 (1.00)
16	テトラプロモフタル酸	481.72	5.00<	9.105 (1.00)
17	テトラクロロフタル酸	303.91	5.00<	5.744 (1.00)

* 2 P 4 B H₂ に対するモル比

** シス、トランス-混合物

【表4】

表 3 (その2)

実施例	カルボン酸名	カルボン酸 分子量	2P4BH ₂ 溶解量 g	カルボン酸添加量 g (モル比 *)
18-1 18-2	3-ニトロフタル酸	211.13	4.00< 1.00<	6.385 (2.00) 0.798 (1.00)
19-1 19-2	4-ニトロフタル酸	211.13	5.00< 3.00<	7.981 (2.00) 2.394 (1.00)
20-1 20-2	ジエチルマロン酸	160.17	4.00< 1.00<	4.843 (2.00) 0.605 (1.00)
21-1 21-2	4,5-ジクロロフタル酸	235.02	5.00< 3.00<	8.884 (2.00) 2.665 (1.00)
22	マロン酸	104.06	1.50	0.787 (2.00)
23	DL-林檎酸	134.09	1.03	1.013 (2.00)
24	エチルマロン酸	132.12	1.20	0.999 (2.00)
25	ジメチルマロン酸	132.12	1.03	0.999 (2.00)
26	フマル酸	116.07	1.00	0.877 (2.00)
27	テレフタル酸	166.13	1.00	1.256 (2.00)
28	メチルマロン酸	118.09	1.03	0.893 (2.00)
29	酒石酸	150.09	1.50	1.135 (2.00)

* 2P4BH₂ に対するモル比

【0066】 (比較実験例20~27) 実験例1~7と * 【0067】
 同様にして、2P4BH₂ 1.00gを溶解することの 【表5】
 でなかった2価の有機カルボン酸を表4に示す。 *

表 4

比較例	カルボン酸名	カルボン酸 分子量	2P4BH ₂ 溶解量 g	カルボン酸添加量 (モル比 *)	溶解性
20	シクロヘキシルテレフタル酸	170.16	1.00	2.00	不 溶
21	イソフタル酸	166.13			
22	琥珀酸	118.09			
23	グルタル酸	132.12			
24	シクロヘキシルフタル酸	170.16			
25	イタコン酸	130.10			
26	2,6-ジカルボキシナフタレン酸	216.19			
27	3-ケトグルタル酸	146.10			

* 2P4BH₂ に対するモル比

【0068】 (実験例30~35) 実験例1~7と同様 5に示した。
 の方法で、2P4BH₂ を1.00g以上溶解すること 【0069】
 のできた、3価以上の有機カルボン酸とその添加量を表 【表6】

表 5

実施例	カルボン酸名	カルボン酸 分子量	2P4BH ₂ 溶解量 g	カルボン酸添加量 g (モル比 *)
30-1 30-2 30-3	トリメリット酸	210.14	5.00< 2.00< 1.00<	7.950 (2.00) 1.589 (1.00) 0.397 (0.50)
31	ヘメリット酸	210.14	1.00<	1.589 (2.00)
32	クエン酸	192.12	1.70<	1.452 (2.00)
33	トリメシン酸	210.14	1.15	1.589 (2.00)
34-1 34-2	ピロメリット酸	254.15	3.00< 3.00<	2.872 (1.00) 2.154 (0.75)
35	ベンゼンペンタカルボン酸	298.16	5.00<	5.635 (1.00)

* 2P4BH₂ に対するモル比

【0070】以下、これらの相溶化剤を用いたエポキシ樹脂組成物の実施例を示す。

(実施例1、接着剤) 3元共重合体ゴム(ブタジエン/アクリロニトリル/アクリル酸=68/28/4、ムーニー粘度46) 340.0gをあらかじめメチルエチルケトン1660.0gに溶解した溶液に、固型ビスA型エポキシ樹脂(エポキシ当量450~500、軟化点64~74℃) 600.0g、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂(エポキシ当量210~230、軟化点80~90℃) 125.0g、液状ビスA型エポキシ樹脂(エポキシ当量185~190、粘度130~145p(25℃)) 75.0gおよび微粉溶解シリカ200.0gを添加して溶解した。ひきつづきこの溶液をホモミキサーで充分攪拌して主剤成分とした。

【0071】この主剤成分300.0gに対し表6に示す硬化剤成分を30.0g混合して接着剤溶液とした。上記方法で調製した接着剤溶液を、テフロンシート上に

フィルムアプリーケーターを用いて接着剤の厚みが40μmになるように塗布した。これを130℃オープン中で4分間乾燥してB-ステージとして接着用フィルム材を作製した。

【0072】日本テストパネル工業(株)製アルミニウム(JIS H4000(A1050p)、0.5mm¹×25mm×300mm)を#240サンドペーパーで研磨し、アセトンで脱脂したのち、このアルミニウム製板2枚の間に先の接着フィルムを幅25mmの短冊状に切ったものをはさんだ。150℃に加熱した10トンプレスで1時間硬化させ(プレス圧20Kg/cm²)、テストピースを作製したのち、T型はく離接着強度をJIS 6854-1979に準じて測定した。さらに、保存安定性を調べる目的で上記接着フィルムを40℃で20日放置したのち、再度テストピースを作製し、T型はく離強度で測定した。結果を表6に示す。

表 6

	実施例1-1	実施例1-2	実施例1-3
硬 2P4BH ₂ (g)	3.20	3.20	3.28
化 判判酸 (g)	3.34	—	—
剤 2-ケトグルタル酸 (g)	—	3.53	—
成 トリメ酸 (g)	—	—	5.09
分 N,N-ジメチルホルム アミド(g)	23.46	23.27	21.71

21		22		
T型剥離強度 (Kg/25mm)	調製直後 40℃、20 日間保存後	12.0	15.0	10.5
		10.2	11.0	7.5

【0073】（実施例2、電気用積層板）ビスフェノールとテトラブロモビスフェノール骨格を有する臭素化エポキシ樹脂（エポキシ当量438、臭素含量19.1wt%）500.0gを、メチルエチルケトン173.0gに溶解した溶液（粘度630cps（25℃））を調製し、主剤成分とした。ひきつづき表7に示した硬化剤成分を調製し主剤成分と混合して、含浸用ワニスとした。

【0074】エポキシシラン処理を施した電気用ガラス*

*クロスに、上記ワニスを含浸し、140℃オープン中で4分間乾燥させB-ステージとしプリプレグとした。このプリプレグを9枚重ね合せ、さらに上下に35 μ m¹電解銅箔を重ねて170℃、37トンプレスで40～45秒圧接後、プレス圧10Kg/cm²で30分硬化させた。できあがった積層板の樹脂含浸率は35wt%であり、厚みは1.6mmであった。この積層板をJIS C6484-1976に準じて評価し、結果を表8に示す。

【0075】

表 7

	原 料	重量 (g)
硬	ジシアンジアジト	19.00
化	2P4BH ₂	1.50
剤	フタル酸	1.90
成	N,N-ジメチルホルムアミド	53.80
分	メチルセロソルブ	53.80

【0076】

表 8

項 目	処理条件	結 果
銅箔引きはがし強さ (Kg/cm)	(A)	2.2
	(S ₄)	2.1
はんだ耐熱性	(A) (D-1/100)	266℃、20秒浸漬で異常なし 266℃、20秒浸漬で異常なし
体積抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	(C-96/20/65)	3.4×10^{16}
	(D-1/100)	1.2×10^{16}
誘 電 率	(C-96/20/65)	5.08 (60Hz)
		5.00 (1KHz)
		4.80 (1MHz)

【0077】

【発明の効果】本発明のエポキシ樹脂組成物は、有機カルボン酸の存在下で、エポキシ樹脂と、潜在性硬化剤としての2-フェニル-4-ベンジル-5-ヒドロキシメチルイミダゾールを含む溶液として得られるので、これをそのまま、あるいは補強材に含浸させ、溶剤を揮散させてB-ステージとし、半硬化材料として、長期に保

存したり移送したりすることができる。

【0078】得られる半硬化材料は、フィルムやプリプレグとして金属基板や他の樹脂基板に対する接着力が強く、耐熱性が高い。本発明の組成物は、接着剤、電気回路用積層板用のプリプレグ、C/Cコンポジット用プリプレグ等に広く利用できる。